

PCT/JP 2004/017446

07.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

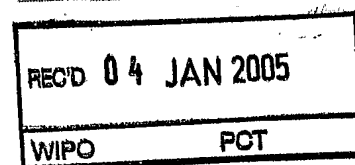
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 5]

出 願 人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

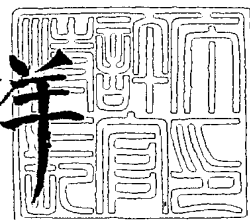


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 1 1 9 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 03G3157
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 17/30
C03C 17/38
B32B 17/06

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
【氏名】 平野 敏裕

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
【氏名】 弘津 透

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
【氏名】 村田 昇

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
【氏名】 晝河 雅浩

【発明者】
【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
【氏名】 板倉 伸行

【特許出願人】
【識別番号】 000002200
【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013837
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材であり、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で 0.0002 倍量以上 0.0025 倍量以下であることを特徴とするガラス基材。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のガラス基材のプライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成された防曇性物品。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の防曇性物品を洗浄する方法において、アルカリ性の溶液を用いることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のプライマー層を得るための塗布液であり、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物及び／又は加水分解物、及び加水分解性ジルコニウム化合物及び／又は加水分解物を有し、pH 値が 2 以下であることを特徴とする塗布液。

【書類名】明細書

【発明の名称】プライマー層が形成されたガラス基材及び防曇性物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品の耐アルカリ性を向上させる技術に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラス基材表面などの接着性の乏しい表面に接着剤層、樹脂被膜等を形成するために、シランカップリング剤等でプライマー層を形成するガラス基材の表面改質が行われてきた（例えば、特許文献1）。プライマー層を形成するガラス基材の表面改質に関する技術として、特許文献2では、ガラス基材、及び樹脂層からなる成形体の耐久性を向上させるために、ケイ素、アルミニウム、又はチタンを含む化合物を単独又は二以上の混合物を用いて、基材表面にプライマー層を形成するガラス基材表面の改質方法を開示している。又、特許文献3では、ガラス基材にウレタン樹脂膜を形成するために、アミノシラン系プライマーをガラス基材に予め塗布することを推奨している。

【0003】

上記の如く、ガラス基材表面に接着剤層、樹脂被膜を形成するために該基材表面に、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物、いわゆるシランカップリング剤によってプライマー層を形成し、ガラス基材表面を改質することが通常行われてきた。

【0004】

しかしながら、近年、吸水性及び／又は親水性を呈する被膜を用いてガラス、鏡等の防曇技術が実用化され、そして、さらなる高性能な防曇性を求め、吸水性及び／又は親水性が付与されたウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等を用いた防曇ガラス、防曇鏡が開発されている。吸水性及び／又は親水性を呈する被膜が形成された防曇ガラス、及び防曇鏡は、着色剤、生活水、雨水、リンス等により汚染されやすく、この汚染を除去する方法として、特許文献4及び5は、アルカリ性の溶液で被膜を洗浄する方法を開示している。

【特許文献1】特開平5-339032号公報

【特許文献2】特開平11-158648号公報

【特許文献3】特開2001-192242号公報

【特許文献4】特開2000-107709号公報

【特許文献5】特開2000-308860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品をアルカリ性の溶液（特にpH値が10乃至14の溶液）で洗浄した場合、被膜が剥離する等の不具合が生じやすくなる。この現象は、樹脂被膜が吸水性を呈するものの場合、特に顕著となる。防曇性物品を長期使用せしめるためには、耐アルカリ洗浄性を向上させる必要がある。本発明は、防曇性物品の耐アルカリ洗浄性を向上させることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品をアルカリ性の溶液により洗浄した場合、樹脂被膜が剥離する等の不具合の原因について、鋭意探求したところ、アルカリ性の溶液が樹脂被膜とプライマー層の界面に達することによって、その界面で剥離が生じていることを見出した。尚、本発明でプライマー層とは、ガラス基材表面と樹脂被膜との接着性を向上させるために形成される層であり、その厚みは1nm乃至10nm程度のものを指す。

【0007】

本発明は上記知見に基づいてなしたもので、本発明では、耐アルカリ洗浄性に優れる防曇性物品を得るために、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材を提供する。そして、前記プライマー層において、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で0.0002倍量以上0.0025倍量以下であることを特徴とする。そして、本発明の防曇性物品は、前記プライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成されてなることを特徴する。前記ジルコニウムとケイ素の比率は、耐アルカリ洗浄性を検討して、見出されたものであり、0.0002倍量未満、及び0.0025倍量超では、耐アルカリ洗浄性に乏しくなるからである。

【0008】

又、前記プライマー層を得るための塗布液は、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物及び／又は加水分解物、及び加水分解性ジルコニウム化合物及び／又は加水分解物を有し、pH値が2以下であることを特徴とする。前記ケイ素化合物、及び前記ジルコニウム化合物の加水分解反応、及び重縮合反応を促進させ、プライマー層と基材との密着性を良くするためには、前記溶液のpH値を2以下とすることが好ましい。溶液のpHを中性域とすると、重縮合反応が遅いので好ましくなく、塩基性域とすると、前記ケイ素化合物、及び前記ジルコニウム化合物の反応物は粒子状となり、プライマー層を形成することが困難となる。

【0009】

尚、本発明での加水分解生成物とは、加水分解性化合物の重縮合反応が促進された状態乃至重縮合反応が終了した状態のものである。又、加水分解物とは、重縮合反応が初期の状態（モノマー、ダイマー、トリマー等の状態）乃至オリゴマーの状態のものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の手段により表面が改質されたガラス基材表面に樹脂被膜が形成された場合、該部材は耐アルカリ性に優れたものとなる。樹脂被膜が、吸水性及び／又は親水性を呈する場合、得られる部材、すなわち、防曇ガラス、防曇鏡等の防曇部材は、アルカリ性の溶液を接触させても、被膜の剥離が生じ難くなり、被膜の洗浄を行いやすく、防曇性部材の長期使用に奏功する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

ガラス基材表面を改質するために基材表面に形成されるプライマー層は、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物、及び加水分解性ジルコニウム化合物を含有する溶液をガラス基材に塗布して得られるものである。

【0012】

アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物には、モノメチルシラノール、ジメチルシラノール、トリメチルシラノール、シラノール（テトラヒドロキシシラン）、モノエチルシラノール、ジエチルシラノール、トリエチルシラノール、モノプロピルシラノール、ジプロピルシラノール、トリプロピルシラノール、トリイソプロピルシラノール、ジフェニルシランジオール、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。

【0013】

又、加水分解性ジルコニウム化合物には、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、アルコキシド化合物等を使用でき、中でも溶液のpHを2以下と調整しやすいオキシ塩化ジルコニウムを使用することが好ましい。

【0014】

上記ケイ素化合物、及びジルコニウム化合物を溶媒に希釈又は溶解させ、ガラス基材表面に塗布するための溶液を調整する。該溶媒には、アルコール類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコー

ル、又は、パラフィン系炭化水素や芳香族炭化水素の一般有機溶剤、例えばn-ヘキサン、トルエン、クロロベンゼン等、又はこれらの混合物を使用することができる。

【0015】

塗布液のpHを調整するために、塩酸、硝酸、酢酸の酸を導入してもよく、ケイ素化合物、及びジルコニウム化合物の加水分解反応を促進させるために少量の水を導入してもよい。又、プライマー層を効率的に形成させるために、ケイ素化合物、及びジルコニウム化合物の総量を、溶媒に対して、1.0重量%乃至1.4重量%とすることが好ましい。上記塗布液をガラス基材表面に塗布する方法としては、スプレーコート法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法、刷毛塗り、ディップコート法等の公知手段を使用することができる。

【0016】

本発明でのガラス基材には、自動車用、建築用、産業用ガラス等に通常用いられている板ガラスを使用でき、フロート法、デュープレックス法、ロールアウト法等で得られるもので、製法は特に問わない。ガラス種としては、クリアをはじめグリーン、ブロンズ等の各種着色ガラスやUV、IRカットガラス、電磁遮蔽ガラス等の各種機能性ガラス、網入りガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス等防火ガラスに供し得るガラス、強化ガラスやそれに類するガラス、合わせガラスのほか複層ガラス等、銀引き法、あるいは真空成膜法により作製された鏡、さらには平板、曲げ板等各種ガラス製品を使用できる。板厚は特に制限されないが、1.0mm以上10mm以下が好ましく、車両用途としては1.0mm以上5.0mm以下が好ましい。

【0017】

又、樹脂被膜には、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート等を使用できる。又、可視光透過性を有し、吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂として、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリビニルアルコールを好適に使用できる。

【0018】

その中でも、吸水性を有する樹脂としては、イソシアネート化合物と、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、オキシエチレン／オキシプロピレンの共重合体ポリオール等のオキシアルキレン鎖を有するポリオール、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリエステルポリオール、短鎖ポリオール等のポリオールとを反応させて得られるウレタン樹脂が好ましい。

【0019】

又、吸水性と親水性を有する樹脂としては、上記化学種に、界面活性剤、特に、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を加えて得られるウレタン樹脂が好ましい。

【実施例】

【0020】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0021】

実施例1

アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物であるγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(LS-3150、信越シリコン社製)を、90重量%のエタノールと10重量%のイソプロピルアルコールからなる変性アルコール(エキネン F-1、キシダ化学社製)で1重量%となるように調製し、溶液を得た。該溶液に加水分解性ジルコニウム化合物であるオキシ塩化ジルコニウム8水和物を、前記ケイ素化合物のケイ素量に対し、前記ジルコニウム化合物のジルコニウム量が、重量比で0.0008倍量となるように添加し、pH値が1.5であるプライマー層を得るための塗布液を得た。

【0022】

該溶液を吸収したセルロース繊維からなるワイパー(商品名「ベンコット」、型式M-1、50mm×50mm、小津産業製)で、フロートガラス基材表面を払拭することで該

溶液を塗布し、室温状態にて乾燥後、水道水を用いてワイパーで膜表面を水洗することで、プライマー層が形成されたガラス基材を得た。

【0023】

該ガラス基材表面のプライマー層上に、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を有する溶液（商品名「VISGARD」A成分、Film Specialties社製）、ポリカプロラクトンジオール（商品名「プラクセルL212AL」ダイセル化学工業製）、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール、短鎖ポリオールであるグリセリンエトキシド（商品名「GE200」三洋化成製）、及びヘキサメチレンジイソシアネートのビュレットタイプポリイソシアネート（商品名「N3200」住友バイエルウレタン製）を、膜を形成する成分が重量比で、30:5:5:5:55となるように調整した溶液を、バーコート法で塗布した。

【0024】

該物品を150℃で30分間加熱乾燥することで、吸水性及び親水性を呈する樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品を得た。該防曇性物品の樹脂被膜の膜厚は20μm、吸水率は、15%、そして、樹脂被膜への水滴の接触角は、25度であった。

【0025】

樹脂被膜の吸水率は、湿度50%、温度55℃の環境で防曇性物品を12時間保持後、同湿度にて温度25℃の環境で12時間保持したときの防曇鏡の重量を（a）とし、被膜に43℃飽和水蒸気を5分間接触させ、その後、すぐに被膜表面の水膜を払拭後に防曇鏡の重量（b）とし、 $[b-a] / [a - (\text{鏡本体の重量})] \times 100 (\%)$ の計算式で求められたものである。又、樹脂被膜の水滴の接触角は、JIS R 3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して測定されたもので、100mm角に切断した防曇性物品を、湿度50%、温度55℃の環境で12時間保持後、同湿度にて温度25℃の環境で12時間保持することで、被膜が吸水されていない状態とした。水平状態の被膜面に協和界面化学製接触角計（CA-2型）に設置し、被膜上に2μlの水を滴下させて、水滴の接触角を測定し得られたものである。

【0026】

得られた防曇性物品を、アルカリ性の溶液として、pH値が13のカビ取り用洗剤（商品名「カビキラー」、ジョンソン社製）を染み込ませたセルロース繊維からなるワイパー（商品名「ベンコット」、型式M-1、50mm×50mm、小津産業製）を接触させ、アルカリ性の溶液が蒸発しないように防曇性物品を密閉し、48時間保持した。その後、接触させた部分を水洗した。該試験をアルカリ洗剤試験とする。該試験後、外観を評価したところ、異常がなかった。

【0027】

前記アルカリ洗剤試験後に、アルカリ洗剤試験部に呼気をかけて曇りが発生しなかった。又、43℃の飽和水蒸気を被膜に3分間曝し、室温（23℃、湿度63%）に取り出し後に、アルカリ洗剤部に呼気をかけても曇りが発生しなかった。

【0028】

実施例2

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.0002倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗剤試験、及びアルカリ洗剤評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗剤試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

【0029】

実施例3

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.002倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗剤試験、及びアルカリ洗剤評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗剤試験では、外観異常はな

く、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

【0030】

実施例 4

加水分解性ジルコニウム化合物を硝酸ジルコニウム 2 水和物とした以外は、実施例 3 と同様の手順で防曇性部材を得、実施例 1 と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

【0031】

実施例 5

樹脂被膜を得るための溶液の調製において、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を有する溶液（商品名「V I S G A R D」A 成分、Film Specialties 社製）、ポリカーボネートポリオール（商品名「P C - 6 1」、日本ポリウレタン製）、数平均分子量が 1000 のポリエチレングリコール、短鎖ポリオールであるグリセリンエトキシド（商品名「G E 2 0 0」三洋化成製）、及びヘキサメチレンジイソシアネートのビューレットタイプポリイソシアネート（商品名「N 3 2 0 0」住友バイエルウレタン製）を、膜を形成する成分が重量比で、37 : 10 : 5 : 48 となるように調整した以外は実施例 1 と同様の手順で防曇性部材を得た。

【0032】

該試料での樹脂被膜は、膜厚が、15 μ m であり、実施例 1 と同様の手順で評価された吸水率が、25%、水滴の樹脂への接触角が 20 度であった。実施例 1 と同様の手順で、該試料のアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行ったところ、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

【0033】

比較例 1

加水分解性ジルコニウム化合物を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順とした。アルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が 8 時間で樹脂被膜が剥離した。

【0034】

比較例 2

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で 0.001 倍量となるようにした以外は、実施例 1 と同様の手順で試料を得、実施例 1 と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が 16 時間で樹脂被膜が剥離した。

【0035】

比較例 3

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で 0.003 倍量となるようにした以外は、実施例 1 と同様の手順で試料を得、実施例 1 と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が 16 時間で樹脂被膜が剥離した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性部材の耐アルカリ性を向上させることを課題とする。

【解決手段】 アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材であり、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で 0. 0 0 0 2 倍量以上 0. 0 0 2 5 倍量とし、プライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜を形成すること。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

氏 名

セントラル硝子株式会社